



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102755893 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201110110015. X

(22) 申请日 2011. 04. 28

(71) 申请人 昆山智集材料科技有限公司

地址 215332 江苏省昆山市花桥镇兆丰路 8
号

(72) 发明人 沈杰

(51) Int. Cl.

B01J 23/755 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种溶胶 - 凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛

(57) 摘要

本发明涉及半导体纳米材料环境友好技术领域,具体是一种具有较高光催化活性的镍掺杂纳米二氧化钛的溶胶 - 凝胶制备方法。本发明是在目前研究的基础上,目的是更好克服光催化反应中光生电子 - 空穴对复合率高的缺陷,采用溶胶 - 凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛光催化剂。本发明生产方法简单,成本低;本发明制备的镍掺杂纳米二氧化钛具有高光催化活性的特性。被广泛应用于汽车面漆、感光材料、光催化剂、化妆品、食品包装材料、陶瓷添加剂、气体传感器及电子材料等。

1. 本发明是一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,包括如下步骤:

步骤一,量筒准确量取 80ml-100ml 的无水乙醇,并加入烧杯中;

步骤二,向步骤一的无水乙醇中加入一定体积的钛酸四丁酯并充分混合;

步骤三,向步骤二的溶液中加入一定体积的乙酰丙酮并充分搅拌一定长时间得到钛酸四丁酯溶液;

步骤四,在剧烈搅拌的条件下向步骤三的钛酸四丁酯溶液中缓慢滴入一定体积蒸馏水、一定体积浓硝酸与一定体积无水乙醇混合液并搅拌一定长时间;

步骤五,称取一定量的七水镍酸铵溶于一定体积的蒸馏水中;

步骤六,向步骤五的溶液中依次加入 0.40ml-0.70ml 的浓硝酸和蒸馏水并充分搅拌混合;

步骤七,在一定的温度下,将步骤六得到的混合溶液缓慢滴入步骤四得到的溶液中,继续搅拌一定长时间得到黄色凝胶状体系;

步骤八,将步骤七得到的凝胶陈化 1d-3d;

步骤九,将步骤八陈化后的凝胶置于真空干燥器中,在一定温度下干燥一定长时间得到干凝胶;

步骤十,将步骤九的干凝胶置于马弗炉中,并在一定温度下煅烧一定长时间,冷却研磨既得镍掺杂二氧化钛纳米粉体。

2. 根据权利要求 1 所述的一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,其特征在于步骤二中,所述钛酸四丁酯的体积为 25ml-35ml。

3. 根据权利要求 1 所述的一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,其特征在于步骤三中,所述乙酰丙酮的体积为 4ml-8ml,搅拌时间为 20min-50min。

4. 根据权利要求 1 所述的一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,其特征在于步骤四中,所述浓硝酸的体积为 0.40ml-0.70ml,所述无水乙醇的体积为 30ml-60ml,搅拌时间为 50min-80min。

5. 根据权利要求 1 所述的一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,其特征在步骤五中,镍酸铵溶液的浓度为 0.05g/ml-0.20g/ml,镍酸铵溶液的体积为 30ml-120ml。

6. 根据权利要求 1 所述的一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,其特征在于步骤七中,所述温度为 40℃-60℃,所述时间为 2h-5h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,其特征在于步骤九中,真空干燥温度为 50℃-70℃,干燥时间为 24h-48h。

8. 根据权利要求 1 所述的一种溶胶-凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛,其特征在于步骤十中,所述煅烧温度为 200℃-600℃,煅烧时间为 2h-4h。

一种溶胶－凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛

[技术领域]

[0001] 本发明涉及半导体纳米材料环境友好技术领域,具体是一种具有较高光催化活性的镍掺杂纳米二氧化钛的溶胶－凝胶制备方法。

[背景技术]

[0002] 纳米微粒是指尺寸为纳米量级 (10^{-9}m) 的超微颗粒,它的尺度大于原子簇,小于通常的微粒,粒径一般在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间。由于纳米微粒有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等基本特性,使得纳米微粒以及纳米材料具有常规微粒和常规材料没有的独特的光、电、磁、热以及催化性能。纳米 TiO_2 是一种附加值很高的功能精细无机纳米材料,因其具备良好的耐候性、耐化学腐蚀性、抗紫外线能力强、透明性优异等特点,被广泛应用于汽车面漆、感光材料、光催化剂、化妆品、食品包装材料、陶瓷添加剂、气体传感器及电子材料等。但由于二氧化钛半导体禁带宽度为 3.2eV (锐钛矿晶型),只有在波长小于 387nm 紫外光激发下,才能产生光催化降解有机物的光生电子与空穴,对可见光的利用效率很低,且光生电子－空穴对复合率高,光量子效率较低,实际光催化活性不高。在目前的研究中,研究者们利用过渡金属离子掺杂、非金属离子掺杂、半导体复合、贵金属沉积、金属氧化物、稀土金属掺杂、染料敏化等方法延长光响应范围并降低光生电子－空穴对复合率,提高 TiO_2 光催化性能。其中,采用过渡金属掺杂是当前研究的一个热点,掺杂的过渡金属离子可成为光生电子－空穴对的浅势捕获阱,延长光生电子－空穴对的复合时间。同时,有关研究表明 Mo 掺杂能改变二氧化钛光催化活性。

[发明内容]

[0003] 本发明是在目前研究的基础上,目的是更好克服光催化反应中光生电子－空穴对复合率高的缺陷,采用溶胶－凝胶法制备镍掺杂纳米二氧化钛光催化剂。本发明生产方法简单,成本低;本发明制备的镍掺杂纳米二氧化钛具有高光催化活性的特性。

[0004] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0005] 本发明所涉及的镍掺杂纳米二氧化钛溶胶－凝胶法制备方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤一,量筒准确量取 $80\text{ml}\sim 100\text{ml}$ 的无水乙醇,并加入烧杯中;

[0007] 步骤二,向步骤一的无水乙醇中加入一定体积的钛酸四丁酯并充分混合;

[0008] 步骤三,向步骤二的溶液中加入一定体积的乙酰丙酮并充分搅拌一定长时间得到钛酸四丁酯溶液;

[0009] 步骤四,在剧烈搅拌的条件下向步骤三的钛酸四丁酯溶液中缓慢滴入一定体积蒸馏水、一定体积浓硝酸与一定体积无水乙醇混合液并搅拌一定长时间;

[0010] 步骤五,称取一定量的七水镍酸铵溶于一定体积的蒸馏水中;

[0011] 步骤六,向步骤五的溶液中依次加入 $0.40\text{ml}\sim 0.70\text{ml}$ 的浓硝酸和蒸馏水并充分搅拌混合;

[0012] 步骤七,在一定的温度下,将步骤六得到的混合溶液缓慢滴入步骤四得到的溶液

中,继续搅拌一定长时间得到黄色凝胶状体系;

[0013] 步骤八,将步骤七得到的凝胶陈化 1d-3d;

[0014] 步骤九,将步骤八陈化后的凝胶置于真空干燥器中,在一定温度下干燥一定长时间得到干凝胶;

[0015] 步骤十,将步骤九的干凝胶置于马弗炉中,并在一定温度下煅烧一定长时间,冷却研磨既得镍掺杂二氧化钛纳米粉体。

[0016] 其中

[0017] 步骤二中,所述钛酸四丁酯的体积为 25ml-35ml。

[0018] 步骤三中,所述乙酰丙酮的体积为 4ml-8ml,搅拌时间为 20min-50min。

[0019] 步骤四中,所述浓硝酸的体积为 0.40ml-0.70ml,所述无水乙醇的体积为 30ml-60ml,搅拌时间为 50min-80min。

[0020] 步骤五中,镍酸铵溶液的浓度为 0.05g/ml-0.20g/ml,镍酸铵溶液的体积为 30ml-120ml。

[0021] 步骤七中,所述温度为 40℃-60℃,所述时间为 2h-5h。

[0022] 步骤九中,真空干燥温度为 50℃-70℃,干燥时间为 24h-48h。

[0023] 步骤十中,所述煅烧温度为 200℃-600℃,煅烧时间为 2h-4h。

[0024] 本发明具有如下的有益效果:其所得的镍掺杂纳米二氧化钛晶粒具有较高光催化活性的特性;同时,本发明所采用的制备方法,节省了能源,提高了光催化效率并且更加安全。

[具体实施方式]

[0025] 以下结合实施例对本发明作进一步说明。本发明的生产技术对本专业的人来说是容易实施的。本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和过程,但本发明的保护范围包括但不限于下述的实施例。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。

[0026] 实施例

[0027] 将 30ml 钛酸四丁酯与 5ml 乙酰丙酮缓慢加入到 90ml 的无水乙醇中并混合均匀,搅拌 30min,得到钛酸四丁酯溶液。

[0028] 再取定量蒸馏水、0.55ml 浓硝酸与 45ml 无水乙醇混合液,然后缓慢滴入剧烈搅拌的钛酸四丁酯溶液中,搅拌 1h,得到溶液 A。

[0029] 称取一定量的七镍酸铵溶于蒸馏水中,控制溶液的浓度为 0.1g/ml,溶液的体积为 6ml。

[0030] 将上述镍酸铵溶液与 0.55ml 浓硝酸和蒸馏水混合,得到溶液 B。

[0031] 在 50℃恒温下将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液中,完毕后,继续搅拌 4h 后生成黄色溶胶,停止水浴和搅拌,陈化 1d。

[0032] 将陈化好的湿凝胶置于 60℃真空干燥 24h,得到干凝胶。

[0033] 再将干凝胶置于马弗炉中,在 450℃恒温煅烧 3h,冷却至室温,经研磨可得到所需的镍掺杂二氧化钛纳米粉体。

[0034] 本实施例得到的镍掺杂纳米二氧化钛粉体粒径在 10nm-15nm 之间。

[0035] 利用上述方法可制备镍掺杂纳米二氧化钛粉体,并达到其特有有益的高光催化活性等其他效果。